

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012343

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C08G 18/80
B29C 41/18
// A41D 27/06
C08K 5/16
C08K 5/21
C08L 75/04
C09J175/04
C09K 3/00

(21)Application number : 09-168014

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.06.1997

(72)Inventor : MATSUURA KAZUNARI
IWASAKI AKIRA
OMORI HIDEKI

(30)Priority

Priority number : 08275429
09124793

Priority date : 25.09.1996
28.04.1997

Priority country : JP

JP

(54) MODIFIER FOR HOT-MELT PROPERTY AND HOT-MELT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hot-melt composition good in hot-melt properties compared to a conventional composition, excellent in adhesion, flexibility, launderability and resistance to dry cleaning when used as an adhesive for an interlining, further excellent in smoothness, flexibility, fogging resistance, resin strength, etc., when used as a material for a slash molding.

SOLUTION: This hot-melt resin composition comprises (A) 1-30 wt.% modifier for improving hot-melt properties for a thermoplastic resin comprising a compound with 200-2,000 number average molecular weight of the formula $Q-(X-A)_n$ [X is a urethane group or a urea group; Q is a (n)-valent group; A is a monovalent group; with the proviso that either one of Q and A is an isocyanate residue, and the other is an amine or an alcohol residue; (n) is 1-3], and (B) 70-99 wt.% thermoplastic polyurethane resin, and has 70-180° C thermosoftening temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3160230

[Date of registration]

16.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12343

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 18/80

C 0 8 G 18/80

B 2 9 C 41/18

B 2 9 C 41/18

// A 4 1 D 27/06

A 4 1 D 27/06

H

C 0 8 K 5/16

C 0 8 K 5/16

5/21

5/21

審査請求 有 請求項の数10 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-168014

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月9日

(31) 優先権主張番号 特願平8-275429

(32) 優先日 平8(1996) 9月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-124793

(32) 優先日 平9(1997) 4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 松浦 一成

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 岩崎 明

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱溶融性改良剤および熱溶融性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来のものに比べ熱溶融性が良好で、芯地用接着剤に用いた場合は接着性、柔軟性、耐洗濯性および耐ドライクリーニング性に優れ、スラッシュ成形用材料に用いた場合は成形シートの平滑性、柔軟性、耐フオギング性、樹脂強度等に優れた熱溶融性樹脂組成物を提供する。

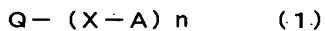
【解決手段】 下記一般式

$Q-(X-A)_n$ (1)

【式中、Xはウレタン基またはウレア基を表し、Qはn価の基、Aは1価の基であってQとAのいずれか一方はイソシアネートの残基、他方はアミンまたはアルコールの残基を表し、nは1~3の整数を表す。】で示される化合物(A)からなる熱可塑性樹脂用熱溶融性改良剤1~30重量%および熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)70~99重量%からなる熱溶融性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式



【式中、Xはウレタン基またはウレア基を表し、Qはn価の基、Aは1価の基であってQとAのいずれか一方はイソシアネートの残基、他方はアミンまたはアルコールの残基を表し、nは1～3の整数を表す。】で示される化合物(A)からなる熱可塑性樹脂用熱溶融性改良剤。

【請求項 2】 (A)の数平均分子量が200～2000である請求項1記載の熱溶融性改良剤。

【請求項 3】 請求項1または2記載の熱溶融性改良剤1～30重量%および熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)70～99重量%からなる熱溶融性樹脂組成物。

【請求項 4】 熱軟化温度が70～180℃である請求項3記載の熱溶融性樹脂組成物。

【請求項 5】 更にブロックドポリイソシアネート(C)を、(A)と(B)の合計100重量部当たり20重量部を越えない量含有する請求項3または4記載の熱溶融性樹脂組成物。

【請求項 6】 ブロックドポリイソシアネート(C)がウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体である請求項5記載の熱溶融性樹脂組成物。

【請求項 7】 平均粒径が10～500μmの粉体である請求項3～6いずれか記載の熱溶融性樹脂組成物。

【請求項 8】 水および分散安定剤(D)の存在下で、(A)および必要により(C)を含有してなるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B1)と鎖伸長剤(B2)とを反応させてなる請求項3～7いずれか記載の熱溶融性樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項3～8いずれか記載の熱溶融性樹脂組成物からなる芯地用接着剤。

【請求項 10】 請求項3～8いずれか記載の熱溶融性樹脂組成物からなるスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱溶融性改良剤および熱溶融性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特に芯地用接着剤に用いた場合、柔軟性、接着性、耐ドライクリーニング性、耐水洗濯性に優れ、また、スラッシュ成形用材料に用いた場合、成形シートの平滑性、柔軟性、耐フォギング性、樹脂強度等に優れる熱溶融性樹脂組成物およびそのための熱溶融性改良剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、縫製作業の合理化方策として熱溶融性接着剤が登場し、縫製作業に革命的な合理化をもたらした。現在幅広く用いられている。従来から使用されている熱溶融性接着剤としてはポリエチレン系、ポリアミド系、軟質ポリ塩化ビニル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリエステル系等があるが、①ポリエチレン系接着剤は接着強度、風合い、耐ドライクリーニング性が不十分であ

る；②ポリアミド系接着剤は接着強度およびドライクリーニング性は良好であるが、風合いおよび耐洗濯性が不十分である；③軟質ポリ塩化ビニル系接着剤は風合いおよび耐洗濯性は良好であるが、耐ドライクリーニング性が不十分であり、更に芯地貯蔵時の可塑剤の移行により経時的に接着性能、風合い等が変化するという問題点がある；④ポリ酢酸ビニル系接着剤は風合いが良好であるが、耐洗濯および耐ドライクリーニング性が不十分である；⑤ポリエステル系接着剤は接着強度および耐洗濯性が良好であるが、耐ドライクリーニング性が不十分である；という問題点をそれぞれ有している。上記問題点を克服しようものとして熱可塑性ポリウレタン樹脂粉体からなる熱溶融性接着剤（例えば特公昭63-15930号、特開昭55-110173号各公報）が提案されているが、このポリウレタン樹脂粉体からなるものは熱溶融性が十分ではなく、従って接着性が十分に改善され得ないという問題点がある。

【0003】また、スラッシュ成形法は、複雑な形状（アンダーカット、深絞り等）の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等を中心にした用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル（以下PVCという）粉末がこのような用途に使用されている。しかし、軟質化されたPVCは低分子の可塑剤を多量に含有するため、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成（フォギング）して運転者の視認性を阻害したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化による黄変の問題があった。また、低分子可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、PVCに柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を配合して変性したものが知られている（例えば特公昭53-29705号、特公昭59-39464号、特公昭60-30688号各公報）。しかし、いずれにおいても主体樹脂がPVCであるため、成形物の経時的劣化の問題は依然として解決されていない。このような問題点を改善するために、ポリウレタン樹脂のみを使って所望の物性のものを得ようとする試みも行われている（例えば特開平2-38453号、特開平3-97712号公報）が、これらの樹脂粉末は成形時の熱溶融性に劣るため、成形シートの平滑性の良好なものが得られ難く、スラッシュ成形に用いづらいという問題点がある。

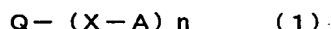
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱溶融性が良好（シャープ）で、芯地用接着剤として用いた場合には接着性、柔軟性（風合い）、耐洗濯性および耐ドライクリーニング性が優れ、スラッシュ成形用材料に用いた場合には成形シートの平滑性、柔軟性、耐フォギング性、樹脂強度に優れる熱溶融性樹脂組成物およびそ

のための熱溶融性改良剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、下記一般式



〔式中、Xはウレタン基またはウレア基を表し、Qはn価の基、Aは1価の基であってQとAのいずれか一方はイソシアネートの残基、他方はアミンまたはアルコールの残基を表し、nは1～3の整数を表す。〕で示される化合物(A)からなる熱可塑性樹脂用熱溶融性改良剤；並びに、該熱溶融性改良剤1～30重量%および熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)70～99重量%からなる熱溶融性樹脂組成物；並びに、該熱溶融性樹脂組成物からなる芯地用接着剤；並びに、該熱溶融性樹脂組成物からなるスラッシュ成形用材料である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)は、例えば、ポリイソシアネート(a1)と高分子ポリオール(a2)および必要に応じ低分子ポリオール(a3)とを、NCO基とOH基の当量比[NCO/OH]が通常1.01～4.0、好ましくは1.3～3.0で反応させて末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(B1)とし、該(B1)と水および/または鎖伸長剤(B2)および必要により重合停止剤(B3)とを反応させることによって得られる。

【0007】(B1)を構成するポリイソシアネート(a1)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く)2～12の脂肪族ポリイソシアネート〔エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート等〕；炭素数(NCO基中の炭素を除く)4～15の脂環式ポリイソシアネート〔イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート等〕；炭素数(NCO基中の炭素を除く)8～12の芳香脂肪族ジイソシアネート〔キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等〕；芳香族ジイソシアネート〔トリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート等〕；これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基、ビュレット基等を含有する変性物)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0008】これら(a1)として例示したもののうち

好ましいものは、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略記)、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと略記)およびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

【0009】高分子ポリオール(a2)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリシロキサングリコール、ポリブタジエングリコール、アクリルポリオール、ポリマーポリオール(高分子ポリオール中でビニル単量体を重合してなるポリオール)およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0010】上記高分子ポリオール(a2)のうち好ましいものは、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールである。また、その数平均分子量は通常500～5,000、好ましくは700～3,000である。

【0011】ポリエーテルポリオールとしては、2個の活性水素原子を有する化合物(たとえば2価アルコール、2価フェノールなど)にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0012】上記2価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール、および環状基を有するジオール(たとえば、特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの)などの2価アルコールが挙げられる。また、2価フェノールとしてはピロガロール、ハイドロキノ、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどのビスフェノール類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは2価アルコールである。

【0013】アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(以下EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下POと略記)、1,2-, 1,3-, 1,4-または2,3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドおよびこれらの2種以上の併用(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。これらのうち好ましいものはPO単独およびEOとPOの併用である。

【0014】ポリエステルポリオールとしては、例えば①後述の低分子ポリオール(a3)の1種以上とポリカルボン酸との縮合重合による縮合ポリエステルポリオール；

②ラク톤の開環重合によるポリラクトンポリオール；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0015】上記①のポリカルボン酸の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマ

ル酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0016】上記②のラクトンとしては γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0017】ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールの1種以上と前記ポリエステルポリオールの原料として例示したポリカルボン酸の1種以上とをエステル化反応して得られるものが挙げられる。

【0018】低分子ポリオール(a3)としては、例えば脂肪族低分子ジオール類[エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなど]；環状基を有する低分子ジオール類[例えば特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの：1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコールなど]；ビスフェノール類のアルキレンオキサイド低分子付加物(分子量500未満)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0019】上記(a1)と、(a2)および必要より(a3)とからのイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B1)の遊離イソシアネート含量は、通常2~12重量%、好ましくは2~8重量%である。

【0020】鎖伸長剤(B2)としてはポリアミン、ポリアミドポリアミンなどのアミン類およびこれらのケチミン化合物等が挙げられる。また、アミン系ポリオール(例えばポリアミンのアルキレンオキサイド付加物など)および上記低分子ポリオール(a3)も用いることができる。これらのうち好ましいものはアミン類およびそのケチミン化合物であり、分子内に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミンおよびそのケチミン化合物が特に好ましい。

【0021】上記ポリアミンとしては、芳香族ジアミン[ジエチルトルエンジアミン、2,4または2,6-ジメチルチオトルエンジアミン等]および脂環式ジアミン[イソホロンジアミン(以下IPDAと略記)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン等]、脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン等]、トリアミン[ジエチレントリアミン等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0022】ポリアミドポリアミンとしては、例えば、ダイマー酸(重合脂肪酸)と過剰当量のジエチレントリアミンとの縮合反応物などが挙げられる。

【0023】ケチミン化合物としてはこれらのポリアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチ

ルイソブチルケトン等)との反応物であるケチミン化合物が挙げられる。

【0024】これら鎖伸長剤(B2)として例示したもののうち好ましいものは、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよびこれらのジアミンのケチミン化合物である。

【0025】鎖伸長剤(B2)の使用量はウレタンプレポリマー(B1)中の遊離イソシアネート基1当量に対し、通常0.5~1.5当量、好ましくは0.7~1.2当量である。この範囲外では芯地用接着剤として用いた場合は良好な接着強度が得られず、スラッシュ成形用材料として用いた場合は良好な成形シートの樹脂強度が得られない。

【0026】また、分子量調整のために上記(B2)とともに必要により用いられる重合停止剤(B3)としては1価のアルコール[メタノール、エタノール、n-ブタノール、セロソルブ、これらのアルキレンオキサイド付加物、およびフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等]およびアルキルアミン[エチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等]、アルカノールアミン[モノエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジエタノールアミン等]が挙げられ、これらのうちアルキルアミンおよびアルカノールアミンが好ましい。該(B3)の使用量はウレタンプレポリマー(B1)中の遊離イソシアネート基1当量に対し通常0.5当量以下、好ましくは0.3当量以下である。0.5当量を越えると、芯地用接着剤として用いた場合は接着強度が低下し、スラッシュ成形用材料として用いた場合は成形シートの樹脂強度が低下するので好ましくない。

【0027】熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)の製造において、必要により公知の触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、有機金属化合物[ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート等]；アミン類[トリエチルアミン、トリエチレントリアミン、ジアザビシクロウンデセン等]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。添加量は特に限定はないが熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)100重量部当たり、通常0.001~0.05重量部である。

【0028】また、熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)の製造において、必要により公知の溶剤(ジメチルホルムアミド、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等)を使用できる。

【0029】熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)の製造方法としては、例えば、下記①~④の方法が例示できるが、これらに限定されるものではない。

①無溶剤下または溶剤の存在下で、ポリイソシアネート(a1)とポリオール(a2)と鎖伸長剤(B2)と、必要により低分子ポリオール(C3)および重合停止剤(B3)とを一括に重合反応する方法；

②無溶剤下または溶剤の存在下で、(a1)と、(a2)および必要により(C3)とを反応させてイソシア

ネット基末端ウレタンプレポリマー (B1) とし、該 (B1) に、無溶剤下または溶剤の存在下で (B2) と必要により (B3) を反応させる方法；

③無溶剤下または溶剤の存在下で得られたウレタンプレポリマー (B1) を分散安定剤を含む水中に分散し、水および／または鎖伸長剤 (B2) と必要により重合停止剤 (B3) を反応させる方法；

④無溶剤下または溶剤の存在下で得られた (B1) を分散安定剤を含む非水系分散媒 (ヘキサン、ヘプタン等) 中に分散し、(B2) と必要により (B3) を反応させる方法；

などが挙げられる。これらのうち特に好ましい製造方法は③の方法である。

【0030】本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B) は、通常、粉体または水系ペーストの形態で用いられる。粉体または水系ペーストを得る方法としては、前記①または②の重合方法のうち無溶剤系で重合した場合は冷凍粉碎することにより粉体を得られ、前記①、②または④の重合方法のうち溶剤系で重合した場合は噴霧乾燥することにより粉体を得られる。前記③の方法の分散安定剤 (D) を含む水中で分散重合した場合は濾過、遠心脱水等で分離、乾燥することにより粉体を得られ、重合反応終了後の分散液に増粘剤を添加することにより水系ペーストが得られる。また、前記④の分散安定剤 (D) を含む非水系分散媒中で重合反応した場合は濾過等で分離、乾燥することにより粉体を得られる。前記③の方法で用いられる分散安定剤 (D) は非水溶性または水溶性のものであって且つ (B) を乳化させないものが好ましい。

【0031】非水溶性分散安定剤 (D1) としては、分子中に熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B) と親和性を有する部分と親水性を有する部分とから構成されており、親和性を有する部分と親水性を有する部分とがエステル結合またはウレタン結合 (好ましくはウレタン結合) で結合しているものが挙げられ、好ましい具体例としてはポリブチレンアジペート (数平均分子量 1000) / HDI / ポリエチレングリコール (数平均分子量 2000) [1/1/1モル] 反応物、ポリプロピレングリコール (数平均分子量 1000) / IPDI / ポリエチレングリコール (数平均分子量 2000) [1/1/1モル] 反応物などが挙げられる。

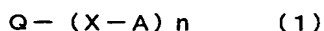
【0032】水溶性分散安定剤 (D2) としては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系水溶性樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩類、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、第三磷酸塩類などが挙げられ、これらのうちではポリビニルアルコールが好ましい。

【0033】分散安定剤 (D) の使用量は、熱可塑性ポ

リウレタン樹脂 (B) 100重量部当たり通常0.1～5部、好ましくは0.2～3部である。

【0034】該熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B) のGPCによる数平均分子量は、通常5000～80000、好ましくは10000～50000である。

【0035】本発明の熱可塑性樹脂用熱溶融性改良剤は、下記一般式



【式中、Xはウレタン基またはウレア基を表し、Qはn価の基、Aは1価の基であってQとAのいずれか一方はイソシアネートの残基、他方はアミンまたはアルコールの残基を表し、nは1～3の整数を表す。】で示される化合物 (A) からなる。上記一般式 (1) において、Qがイソシアネートの残基のときのXは-NHCOO-または-NHCONH-であり、Aがイソシアネートの残基のときのXは-OOCNH-または-NHCONH-である。

【0036】一般式 (1) で示される化合物 (A) は、モノイソシアネートと1価アルコールおよび／または1価アミンとの当量反応、モノイソシアネートと2～3価のアルコールおよび／または2～3価のアミンとの当量反応または2～3官能ポリイソシアネートと1価アルコールおよび／または1価アミンとの当量反応により得られる反応物である。

【0037】上記モノイソシアネートとしては、炭素数 (NCO基中の炭素を除く) 1～22の脂肪族モノイソシアネート (メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、オレイルイソシアネート、ベヘニルイソシアネート等)；炭素数 (NCO基中の炭素を除く) 4～15の脂環式モノイソシアネート (シクロヘキシルイソシアネート、メチルシクロヘキシルイソシアネート等)；炭素数 (NCO基中の炭素を除く) 8～12の芳香脂肪族モノイソシアネート (ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネート等)；芳香族モノイソシアネート (フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、キシリルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0038】また、上記2～3官能ポリイソシアネートとしては前記 (a1) として例示したポリイソシアネートが挙げられる。

【0039】これらモノーまたはポリイソシアネートとして例示したもののうち好ましいものは、脂肪族モノイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートのビュレット変性物および脂環式ジイソシアネートのイソシアヌレート変性物であり、特に好ましいものはステアリルイソシアネート、HDI、IPDIおよびシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

【0040】化合物(A)に使用されるアミンとしては前記鎖伸長剤(B2)として例示した2または3官能アミン、2または3官能アルカノールアミンおよびアルキル基の炭素数が2~18のモノーまたはジアルキルアミンが挙げられる。

【0041】化合物(A)に使用されるアルコールとしては前記熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)の原料として例示した低分子ポリオール(a3)および重合停止剤(B3)として例示した1価のアルコールが挙げられる。

【0042】化合物(A)はモノーおよび/またはポリイソシアネートと、モノーもしくはポリアルコールおよび/またはモノーもしくはポリアミンとを公知の方法により反応させることにより得られる。

【0043】該化合物(A)の数平均分子量は通常200~2000、好ましくは300~1500である。この範囲外では熱溶解性を改善することができず、芯地用接着剤として使用した場合は良好な接着強度が得られず、スラッシュ成形用材料として使用した場合は成形シートの平滑性が得られない。

【0044】該化合物(A)として好ましい具体例としては、ステアリルイソシアネート/ベンジルアルコール(1/1モル)反応物、ステアリルイソシアネート/ステアリルアミン(1/1モル)反応物、ステアリルイソシアネート/ジステアリルアミン(1/1モル)反応物、ステアリルイソシアネート/1,6-ヘキサメチレンジアミン(2/1モル)反応物、ステアリルイソシアネート/イソホロンジアミン(2/1モル)反応物、HDI/n-ブチルアミン(1/2モル)反応物、IPDI/ジ-n-ブチルアミン(1/2モル)反応物、IPDI/ベンジルアルコール(1/2モル)反応物、ピュレット変性HDI三量体/ステアリルアミン(1/3モル)反応物、ピュレット変性HDI三量体/ジステアリルアミン(1/3モル)反応物、イソシアヌレート変性IPDI三量体/ステアリルアミン(1/3モル)反応物、イソシアヌレート変性IPDI三量体/n-ブチルアルコール(1/3モル)反応物などが挙げられる。

【0045】本発明の熱溶解性樹脂組成物における熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)と化合物(A)の重量比は通常(70~99):(30~1)、好ましくは(80~95):(20~5)である。(A)の比率が30を越えると芯地用接着剤として使用した場合は耐ドライクリーニング性が低下し、スラッシュ成形用材料として使用した場合は成形シートの樹脂強度が低下する。一方、(A)の比率が1未満では熱溶解性が改善されず、芯地用接着剤として使用した場合は十分な接着性が得られず、スラッシュ成形用材料として使用した場合は成形シートの十分な平滑性が得られない。

【0046】本発明の熱溶解性樹脂組成物の製造法としては、例えば、①化合物(A)をウレタンプレポリマー

(B1)、鎖伸長剤(B2)または重合停止剤(B3)のいずれかに含有させておき、分散安定剤(D)を含有する水中で高速分散機を用いて分散し、通常5~60℃、好ましくは10~50℃で反応させて複合樹脂分散体を得、必要により水を除去する方法；②熔融状態で熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)と化合物(A)とを均一に混合した樹脂混合物を冷凍粉碎して粉体を得る方法；③粉体化した(A)と(B)とを粉体ブレンダー等で均一に混合(ドライブレンド)する方法などが挙げられる。

【0047】上記①の方法において化合物(A)をウレタンプレポリマー(B1)、鎖伸長剤(B2)あるいは重合停止剤(B3)に含有させるには、予め製造した(A)をこれらのいずれかに溶解または分散させればよい。また、ウレタンプレポリマー(B1)の原料であるポリオール(a2)中で予め(A)を形成させておいてもよい。

【0048】上記方法のうち好ましいのは①の方法であり、特に好ましいのは(A)を予めウレタンプレポリマー(B1)に含有させておく方法である。

【0049】上記①の方法により本発明の熱溶解性樹脂組成物を製造する方法において、所定量の化合物(A)を含有するウレタンプレポリマー(B1)、鎖伸長剤(B2)および必要により重合停止剤(B3)の混合体(F)100重量部に対する分散安定剤(D)を含有した水の量は、通常少なくとも50重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満では混合体(F)の分散状態が悪く、好ましい粒度の樹脂粉末を得ることが困難となる。必要により混合体(F)を低粘度化するために加温(例えば40~100℃)してもよく、また、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、塩素系溶剤、芳香族溶剤等のイソシアネートに不活性な有機溶剤を添加してもよい。高速分散機の回転数は通常少なくとも1000rpm、好ましくは3000~10000rpmである。

【0050】上記方法において(B2)および必要により(B3)は、(B1)を水中に分散させた後に添加してもよく、また(B1)の分散直前に添加してもよいが、反応がより均一に行われる点で後者の方が好ましい。

【0051】本発明の熱溶解性樹脂組成物の熱軟化温度は70~180℃であることが好ましい。この範囲外では適度な流動性が得られず芯地用接着剤として使用した場合は満足する接着強度が得られ難く、スラッシュ成形用材料として使用した場合は成形シートの平滑性、樹脂強度が十分でない傾向にある。

【0052】本発明の熱溶解性樹脂組成物において、該樹脂組成物中に化合物(A)(熱溶解改良剤)を例えば10重量%含有することにより、JIS-K7210-B法によるメルトインデックスは、(A)を含有しない

ものの5~20倍またはそれ以上となる。また、130℃に加熱したときの溶融時間は(A)を含有しないものに比べて1/3~1/6となる。

【0053】本発明の熱溶融性樹脂組成物を芯地用接着剤として用いる場合のJIS-K7210-B法によるメルトインデックス(条件:160℃、2.16Kg)は、50~500g/10分であることが好ましい。この範囲外では適度な流動性が得られず満足する接着強度が得られない傾向にある。

【0054】また、スラッシュ成形用材料として用いる場合のJIS-K7210-B法によるメルトインデックス(条件:200℃、2.16Kg)は、10~500g/10分であることが好ましい。この範囲外では適度な流動性が得られず満足する成形シートの平滑性が得られない傾向にある。

【0055】本発明の熱溶融性樹脂組成物には必要に応じてブロックポリイソシアネート(C)を含有させることができる。該ブロックポリイソシアネート(C)としては、①ポリイソシアネート(c1)とブロック化剤(c2)の反応物(C1)、②ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(C2)およびこれらの混合物が挙げられる。該(C)は成形時または熱接着時に加熱されることでイソシアネート基を再生し、熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)中の活性水素と含有基【例えばウレタン基、ウレア基、(B)の分子末端の水酸基等】と反応する架橋剤として作用する成分である。

【0056】上記①における(c1)としては、前記(a1)として例示したジイソシアネートおよびこれら

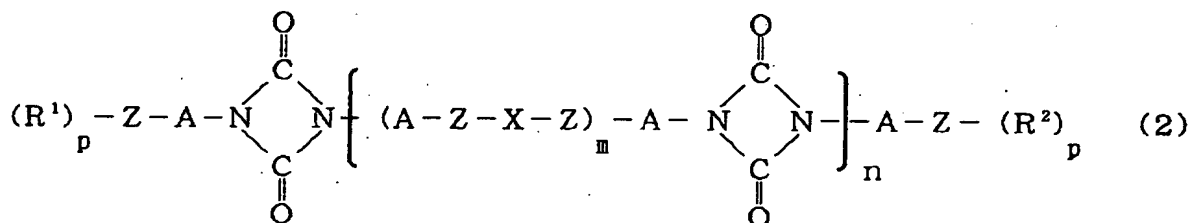
の変性体(たとえばイソシアヌレート、ビュレット、カルボジイミドなどの変性体)から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネートが挙げられる。(c1)のイソシアネート基数は通常2以上、特に好ましくは3~4である。該(c1)として好ましいものは、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体およびヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体である。

【0057】(c2)としては、オキシム類【アセトオキシム、ブタノンオキシム、メチルエチルケトンオキシム等】；ラクタム類【γ-ブチロラクタム、ε-カプロラクタム、γ-バレリラクタム等】；アルコール類【メタノール、エタノール等】；フェノール類【フェノール、クレゾール、エチルフェノール、キシレノール、ジプロピルフェノール、ジ-tert-ブチルフェノール、トリメチルフェノール等】；活性メチレン化合物【マロン酸ジエチル、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等】；が挙げられる。このうち好ましいのはラクタム類であり、特に好ましいものはε-カプロラクタムである。

【0058】上記②におけるウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(C2)は、3分子以上のジイソシアネートがウレトジオン基により結合し、分子末端のイソシアネート基が封止剤(C3)により封止されたものであり、下記一般式(2)で表される化合物である。

【0059】

【化1】



【0060】【式中、R¹およびR²はそれぞれ独立に炭素数1~8のアルキル基、Aはジイソシアネート残基、Zはpが1のときはウレタン基またはウレア基、pが2のときはウレア基、Xは炭素数2~10の2価アルコールまたはジアミンの残基、pは1または2、mは0または1~60の整数、nは1~60の整数を表す。】

【0061】上記一般式(1)において、R¹およびR²を構成する炭素数1~8の1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。モノアミンとしてはブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは1価のアルコールである。R¹およびR²は同一でも異なってもよい。Xを構成する炭素数2~10の2価アルコールとしてはエチレン

グリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等が挙げられる。ジアミンとしてはエチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソフォロンジアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは2価のアルコールである。Aを構成するジイソシアネートとしては前記(a1)として例示したジイソシアネートが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族および脂環族ジイソシアネートである。nは通常1~60、好ましくは6~40の整数である。nが60を超えると熱溶融性樹脂組成物の熱溶融性を低下させる。該ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(C2)の分子量は通常500~10,000、好ましくは1,000~7,000である。

【0062】ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(C2)の製造方法は特に限定されず公知の方法を用いてよく、以下の方法が例示できる。

①ジイソシアネートをウレトジオン化しウレトジオン基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤(C3)で封止する方法。

②過剰当量のジイソシアネートと封止剤(C3)をあらかじめ混合しておき、ウレトジオン化と封止反応とを同時に行う方法。

③過剰当量のジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンとをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化するとともにウレトジオン化しウレトジオン基含有ポリイソシアネートを得た後、末端のイソシアネート基を封止剤(C3)で封止する方法。

④過剰当量のジイソシアネートと炭素数2~10のグリコールおよび/または炭素数2~10のジアミンと封止剤(C3)とをあらかじめ混合しておき、ウレタン化および/またはウレア化とウレトジオン化と封止反応とを同時に行う方法。これらの方法のうち工業的見地から好ましいものは①および③の方法である。

【0063】ウレトジオン化反応の温度は通常100~200℃、好ましくは150~190℃である。反応時間は反応温度170℃で通常10~60分、好ましくは20~40分である。ウレトジオン化反応を行う際に、必要により公知の触媒を使用することができる。該触媒の具体例としては、有機金属化合物〔ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート等〕；アミン類〔トリエチルアミン、トリエチレントリアミン、ジアザビスクロウンセン等〕；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないがウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(C2)100重量部当り、通常0.001~0.05重量部である。

【0064】本発明において必要により用いられるブロックドイソシアネート(C)として好ましいものは、

(C)が加熱されてイソシアネート基を再生した際に揮発成分が発生しないウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体(C2)であり、特に好ましいものは脂環族ジイソシアネートおよび脂肪族ジイソシアネートからなるウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体である。

【0065】ブロックドポリイソシアネート(C)の使用量は(A)と(B)の合計100重量部当たり、通常0~20重量部、好ましくは0~10重量部である。20重量部を超えるとスラッシュ成形後の成形シートの柔軟性が低下する。

【0066】なお、ブロックドポリイソシアネート(C)を使用する場合は、熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)は、重合停止剤(B3)にアルカノールアミンを

使用して分子末端に水酸基を導入したものであることが好ましい。該(C)は、(A)と(B)とからなる樹脂混合物と粉体混合してもよく、また、(B)を形成させるときに予め(B1)、(B2)または(B3)のいずれかに含有させておいてもよい。好ましいのは(C)が均一に樹脂中に混合できる点で後者の方法である。

【0067】本発明の熱溶融性樹脂組成物は、必要により顔料を含有することができる。該顔料としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を任意に使用することができる。有機顔料としては、例えば不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化物セレン化合物、硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0068】更に、本発明の熱溶融性樹脂組成物には必要に応じて公知の添加剤(離型剤、染料、耐候安定剤、滑剤、可塑剤、アンチブロッキング剤、カップリング剤、耐熱安定剤、難燃剤等)を含有させてもよい。

【0069】本発明の熱溶融性樹脂組成物を粉体またはペースト体で用いる場合の平均粒径は、通常10~500μm、好ましくは30~200μmである。平均粒径が10μm未満では、粉塵が多く発生し作業環境が悪化し、500μmを超えると芯地用接着剤では芯地のドットが大きくなり過ぎ表地と接着した場合、接着剤が芯地や表地からしみ出し、製品の外観や風合いを損ね易くなり、スラッシュ成形材料では成形シートの平滑性を損ね易くなる。上記平均粒径は、例えば「マイクロ型電磁振動ふるい器M-2型」〔筒井理化学器械(株)製〕により測定することができる。

【0070】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において部は重量部、%は重量%を示す。

【0071】〔化合物(A)の製造〕

製造例1

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ステアリルアミン213部、トルエン593部およびイソプロピルアルコール254部を仕込み、系内を40℃に保ちながらビュレット変性HDI三量体(ローヌブーラン社製「トロネートHDB」)150部を3時間かけて滴下し反応させた。滴下終了後40~130℃の減圧下でトルエン、イソプロピルアルコールを系外に取り除いた。反応生成物の遊離イソシアネート含量は0.1%以下であった。内容物をフラスコから取り出し冷却後、ヘンシェルミキサーにて粉碎した。得られた生成物を(A-1)とする。

【0072】製造例2

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ジステアリルアミン521部、トルエン1333部およびイソ

プロピルアルコール 571 部を仕込み、系内を 40℃ に保ちながらステアリルイソシアネート 295 部を 3 時間かけて滴下し反応させた。滴下終了後 40~130℃ の減圧下でトルエン、イソプロピルアルコールを系外に取り除いた。反応生成物の遊離イソシアネート含量は 0.1% 以下であった。内容物をフラスコから取り出し冷却後、ヘンシェルミキサーにて粉碎した。得られた生成物を (A-2) とする。

【0073】製造例 3

攪拌棒および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、ベンジルアルコール 216 部および IPDI 222 部を仕込み、130℃ で 8 時間反応を行った。反応生成物の遊離イソシアネート含量は 0.1% 以下であった。得られた生成物を (A-3) とする。

【0074】実施例 1

攪拌棒および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、ヒドロキシル価が 54 のポリブチレンアジペートジオール 2078 部を投入し 3mmHg の減圧下で 110℃ に加熱して 1 時間脱水を行った。続いてエチレングリコール 71.3 部および IPDI 954 部を投入し、120℃ で 8 時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。次いでこのプレポリマーに製造例 1 で得た (A-1) を 776 部添加した。該プレポリマー混合物の遊離イソシアネート含量は 4.65% であった。この (A-1) 含有プレポリマー 50 部に、イソホロンジアミン (IPDA) とメチルエチルケトン (MEK) の反応物 (ケチミン化物) 6.60 部とジ n-ブチルアミン 1.02 部を加え均一に混合した後、1% 濃度ポリビニルアルコール水溶液 250 部を添加し、ウルトラデスパーザー (ヤマト科学製) を使用し、回転数 6000 rpm で 1 分間混合した。次いでブロッキング防止剤 [「サイリシア 435」、富士シリシア化学 (株) 製] 1 部を加え、さらに 3 時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末 (F1) を調製した。この樹脂粉末は平均粒径 100 μm で軟化温度 85℃、メルトインデックス (160℃、2.16 Kg) 360 g/10 分であった。

【0075】実施例 2

攪拌棒および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、ヒドロキシル価が 54 のポリブチレンアジペートジオール 2078 部を投入し 3mmHg の減圧下で 110℃ に加熱して 1 時間脱水を行った。続いてエチレングリコール 71.3 部および IPDI 954 部を投入し、120℃ で 8 時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。次いでこのプレポリマーに製造例 2 で得た (A-2) を 345 部添加した。該プレポリマー混合物の遊離イソシアネート含量は 5.24% であった。この (A-2) 含有プレポリマー 50 部に、IPDA と MEK の反応物 (ケチミン化物) 7.43 部とジ n-ブチルアミン 1.15 部を加え均一に混合した

後、1% 濃度ポリビニルアルコール水溶液 250 部を添加し、ウルトラデスパーザー (ヤマト科学製) を使用し、回転数 6000 rpm で 1 分間混合した。次いでブロッキング防止剤 [「サイリシア 435」、富士シリシア化学 (株) 製] 1 部を加え、さらに 3 時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末 (F2) を調製した。この樹脂粉末は平均粒径 90 μm で軟化温度 100℃、メルトインデックス (160℃、2.16 Kg) 210 g/10 分であった。

【0076】実施例 3

攪拌棒および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、ヒドロキシル価が 54 のポリブチレンアジペートジオール 2078 部を投入し 3mmHg の減圧下で 110℃ に加熱して 1 時間脱水を行った。続いてエチレングリコール 71.3 部および IPDI 954 部を投入し、120℃ で 8 時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。次いでこのプレポリマーに製造例 3 で得た (A-3) を 163 部添加した。該プレポリマー混合物の遊離イソシアネート含量は 5.53% であった。この (A-3) 含有プレポリマー 50 部に、IPDA と MEK の反応物 (ケチミン化物) 7.84 部とジ n-ブチルアミン 1.21 部を加え均一に混合した後、1% 濃度ポリビニルアルコール水溶液 250 部を添加し、ウルトラデスパーザー (ヤマト科学製) を使用し、回転数 6000 rpm で 1 分間混合した。次いでブロッキング防止剤 [「サイリシア 435」、富士シリシア化学 (株) 製] 1 部を加え、さらに 3 時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末 (F3) を調製した。この樹脂粉末は平均粒径 80 μm で軟化温度 110℃、メルトインデックス (160℃、2.16 Kg) 120 g/10 分であった。

【0077】実施例 4

実施例 2 の (A-2) 含有プレポリマー 50 部に、1% 濃度ポリビニルアルコール水溶液 250 部を添加しウルトラデスパーザー (ヤマト科学製) を使用し、回転数 6000 rpm で 1 分間混合した。次いで予め作成した IPDA 4.54 部とジ n-ブチルアミン 1.15 部の混合物を添加し、さらに 10 秒間攪拌して均一に混合した。次いでブロッキング防止剤 [「サイリシア 435」、富士シリシア化学製] 1 部を加え、さらに 3 時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末 (F4) を調製した。この樹脂粉末は平均粒径 130 μm で軟化温度 100℃、メルトインデックス (160℃、2.16 Kg) 240 g/10 分であった。

【0078】実施例 5

攪拌棒および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、ヒドロキシル価が 54 のポリエチレンアジペートジオール 2078 部を投入し 3mmHg の減圧下で 110℃ に加熱して 1 時間脱水を行った。続いてジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 1562 部を投入し、110℃ で 3 時

間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は11.45%であった。引き続いて窒素流通装置を取り付けたニーダ型重合反応器に該プレポリマー3639部、エチレングリコール276部、*n*-ブチルアルコール74部、ジブチルスズジラウレート0.2部および製造例2で得た(A-2)443部を投入し、120℃で2時間反応させた。反応後の遊離イソシアネート含量は0.1%以下であった。次いで該ウレタン樹脂を取り出し、冷凍粉砕器により粉砕し、樹脂粉末(F5)を調製した。この樹脂粉末は平均粒径250 μ mで軟化温度130℃、メルトインデックス(160℃、2.16Kg)120g/10分であった。

【0079】実施例6

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ヒドロキシル価が54のポリブチレンアジペートジオール2078部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてエチレングリコール24.9部およびIPDI778部を投入し、120℃で8時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。次いでこのプレポリマーに製造例1で得た(A-1)を320部添加した。該プレポリマー混合物の遊離イソシアネート含量は3.68%であった。この(A-1)含有プレポリマー50部に、IPDAとMEKの反応物(ケチミン化物)5.62部およびジエタノールアミン0.35部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液250部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6000rpmで1分間混合した。さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末を調製した。この樹脂粉末は平均粒径150 μ mで軟化温度130℃、メルトインデックス(200℃、2.16Kg)90g/10分であった。次いでボールミル式粉砕機にて粉砕したブロックポリイソシアネート2.5部[「B1530」、ダイセルヒュルス(株)製]、ブロッキング防止剤[「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製]1部、赤色顔料[ファーストゲンSuper Red 7093Y; 大日本インキ化学工業(株)製]1部および耐光安定剤[DIC-TBS; 大日本インキ化学工業(株)製]0.5部を加え、ヘンシェルミキサーにてドライブレンドし、着色樹脂粉末(F7)を調整した。

【0080】実施例7

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ヒドロキシル価が54のポリブチレンアジペートジオール2078部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてエチレングリコール24.9部およびIPDI778部を投入し、120℃で8時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。次いでこのプレポリマーに

製造例1で得た(A-1)を320部添加した。該プレポリマー混合物の遊離イソシアネート含量は3.68%であった。この(A-1)含有プレポリマー50部に、IPDAとMEKの反応物(ケチミン化物)5.62部およびジエタノールアミン0.35部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液250部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6000rpmで1分間混合した。さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末を調製した。この樹脂粉末は平均粒径150 μ mで軟化温度130℃、メルトインデックス(200℃、2.16Kg)90g/10分であった。次いでボールミル式粉砕機にて粉砕したウレトジオン基含有ポリイソシアネート8.5部[「BF1540」、ヒュルスジャパン(株)製]、ブロッキング防止剤[「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製]1部、赤色顔料[ファーストゲンSuper Red 7093Y; 大日本インキ化学工業(株)製]1部および耐光安定剤[DIC-TBS; 大日本インキ化学工業(株)製]0.5部を加え、ヘンシェルミキサーにてドライブレンドし、着色樹脂粉末(F8)を調整した。

【0081】比較例1

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ヒドロキシル価が54のポリブチレンアジペートジオール2078部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてエチレングリコール71.3部およびIPDI954部を投入し、120℃で8時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は5.82%であった。このプレポリマー50部に、IPDAとMEKの反応物(ケチミン化物)8.25部とジ-*n*-ブチルアミン1.28部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液250部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤[「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製]1部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い比較の樹脂粉末(F6)を調製した。この樹脂粉末は平均粒径75 μ mで軟化温度116℃、メルトインデックス(160℃、2.16Kg)38g/10分であった。

【0082】比較例2

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ヒドロキシル価が54のポリブチレンアジペートジオール2078部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてエチレングリコール24.9部およびIPDI778部を投入し、120℃で8時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシ

アネート含量は4.09%であった。このプレポリマー50部に、IPDAとMEKの反応物（ケチミン化物）6.24部とジエタノールアミン0.39部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液250部を添加し、ウルトラデスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数6000rpmで1分間混合し、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い比較の樹脂粉末を調製した。この樹脂粉末は平均粒径130 μ mで軟化温度150℃、メルトインデックス（200℃、2.16Kg）8g/10分であった。次いでボールミル式粉碎機にて粉碎したブロックポリイソシアネート2.5部【B1530、ダイセルヒュルス（株）製】、ブロッキング防止剤【「サイリシア435」、富士シリシア化学（株）製】1部、赤色顔料【ファーストゲンSuper Red 7093Y；大日本インキ化学工業（株）製】1部および耐光安定剤【DICTBS；大日本インキ化学工業（株）製】0.5部を加え、ヘンシェルミキサーにてドライブレンドし、比較の着色樹脂粉末（F9）を調整した。

【0083】性能試験例1

樹脂粉末（F1）～（F6）をそれぞれパウダーコーティング方式によりポリエステル／綿＝65／35混紡ブロード布上に20g/m²塗布し、150℃×1分加熱固着し接着芯地を作成した。得られた接着芯地を綿ニット布の表地に接着芯地プレス機【神戸電気（株）製】を用いて150℃×荷重300g/cm²×15秒の条件で接着を行った。得られた各接着布地について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。接着強度：「オートグラフP-100型」（島津製作所製）を用い、引張速度200mm/分で180度剥離強度を測定した。

耐ドライクリーニング性および耐水洗濯性：JIS-L1089に準じて評価した。

風合い：接着後の芯地の柔軟性について手触りにより判定した。

【0084】

【表1】

	実 施 例					比較例
	1	2	3	4	5	1
樹脂粉末	F1	F2	F3	F4	F5	F6
風合い	良好	良好	良好	良好	良好	良好
180° 剥離強度 (Kg/inch)	1.8	1.5	1.1	1.5	1.2	0.3
ドライクリーニング後 (Kg/inch)	1.2	1.4	1.1	1.4	1.0	0.2
水洗濯後 (Kg/inch)	1.3	1.3	1.1	1.3	1.2	0.1

【0085】性能試験例2

着色樹脂粉末（F7）～（F9）および比較例3として市販のスラッシュ成形用塩ビパウダー【「S130」、住友化学工業（株）製】をそれぞれ220℃に加熱した金型に10秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷し成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。シート平滑性：シート表面、裏面の平滑性を目視により判定した。

シート破断強度、破断伸び（25℃、-35℃）：JIS-K6301に準じて測定した。

フォギングテスト後露度：50×50mmのサンプルを口がすり合わせになったガラス容器に入れ、ガラス板で蓋をした後、80℃に温調したオイルバスに入れた。24時間後、蓋のガラス板の露度をJIS-K6717の方法により測定した。

【0086】

【表2】

	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3
樹脂粉末	F7	F8	F9	塩ビ
シート平滑性	平滑	平滑	凹凸有り	平滑
シート破断強度 (Kg/cm ²)	110	110	35	130
シート破断伸び (%) (25℃)	400	400	100	250
シート破断伸び (%) (-35℃)	250	250	100	70
フォギングテスト後霞度 (%)	3	0	3	7

【0087】性能試験例3

着色樹脂粉末 (F7) ~ (F9) および比較例3として市販のスラッシュ成形用塩ビパウダー [「S130」、住友化学工業 (株) 製] をそれぞれ 240℃ に加熱した金型に接触させ熱溶融後、水冷し成形シートを作成した。得られた成形シートにウレタンフォーム形成成分を添加し発泡密着させ、(F7) ~ (F9) および塩ビの各表皮層を有するウレタンフォーム成形品を得た。これらの成形品について、下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。耐熱破断伸び：成形品を 120℃ の順風乾燥機中で 500 時間保持した後、成形

品からウレタンフォームを取り除き、各成形シートについて JIS-K6301 に準じて測定した。耐光破断伸び：ブラックパネル温度 83℃ のカーボンアークフェードメーター内で 400 時間処理した後、成形品からウレタンフォームを取り除き、各成形シートについて JIS-K6301 に準じて測定した。耐光性：ブラックパネル温度 83℃ のカーボンアークフェードメーター内で 400 時間処理した後、成形品表面の外観を目視判定した。

【0088】

【表3】

	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3
樹脂粉末	F7	F8	F9	塩ビ
耐熱破断伸び (%)	400	400	100	50
耐光破断伸び (%)	400	400	100	25
耐光性 (外観)	変化無し	変化無し	変化無し	黒変

【0089】

【発明の効果】本発明の熱溶融性改良剤を含有してなる熱溶融性樹脂組成物は、下記の効果を有する。

- (1) 熱溶融性が極めて良好 (シャープ) である。
- (2) 製法を選択することにより、容易に熱溶融性樹脂組成物の粉末やペーストとすることができる。
- (3) 芯地用接着剤として用いた場合、従来のポリアミド系、ポリエステル系、ポリエチレン系、ポリ酢酸ビニル系、軟質塩化ビニル系、ポリウレタン単独組成系等では達し得なかった接着強度、風合い、耐ドライクリーニ

ング性および耐洗濯性を有している。

(4) スラッシュ成形用材料として用いた場合、従来の軟質塩化ビニル系では達し得なかった耐光性、樹脂強度、耐フォギング性等を有している。

(5) 多量の可塑剤を使用することなくソフト感を得ることができ、長時間使用しても可塑剤の移行等の不具合の発生が無い。

上記効果を奏することから本発明の熱溶融性樹脂組成物からなる粉体またはペーストは、特に、衣料用途や各種産業資材における芯地用接着剤ならびに自動車の内装材

等のスラッシュ成形用材料として極めて有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成9年9月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】上記ポリアミンとしては、芳香族ジアミン【ジエチルトルエンジアミン、2, 4または2, 6-ジメチルチオトルエンジアミン等】および脂環式ジアミン【イソホロンジアミン（以下IPDAと略記）、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン等】、脂肪族ジアミン【エチレンジアミン、1, 6ヘキサメチレンジアミン等】、トリアミン【ジエチレントリアミン等】およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】本発明の熱溶融性樹脂組成物における熱可塑性ポリウレタン樹脂（B）と化合物（A）の重量比は通常（70～99）：（30～1）、好ましくは（80～95）：（20～5）である。（A）の比率が30を越えると芯地用接着剤として使用した場合は耐ドライクリーニング性が低下し、スラッシュ成形用材料として使用した場合は成形シートの樹脂強度が低下する。一方、（A）の比率が1未満では熱溶融性が改善されず、芯地用接着剤として使用した場合は十分な接着性が得られ

ず、スラッシュ成形用材料として使用した場合は成形シートの十分な平滑性が得られない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】上記一般式（2）において、R1およびR2を構成する炭素数1～8の1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。モノアミンとしてはブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは1価のアルコールである。R1およびR2は同一でも異なってもよい。Xを構成する炭素数2～10の2価アルコールとしてはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等が挙げられる。ジアミンとしてはエチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソフォロンジアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは2価のアルコールである。Aを構成するジイソシアネートとしては前記（a1）として例示したジイソシアネートが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族および脂環族ジイソシアネートである。nは通常1～60、好ましくは6～40の整数である。nが60を越えると熱溶融性樹脂組成物の熱溶融性を低下させる。該ウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体（C2）の分子量は通常500～10, 000、好ましくは1, 000～7, 000である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

C08L 75/04

C09J 175/04

C09K 3/00

F I

C08L 75/04

C09J 175/04

C09K 3/00

Z